Ueber

einige Acetylenderivate,

das

μ Phenyl-α p Tolyl-Oxazol

und

einige Toluyl-Methylaether.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Fritz Gotsch

aus Halle a. S.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1900.

Ueber
einige Acetylenderivate,
das
μ Phenyl-α p Tolyl-Oxazol
und
einige Toluyl-Methylaether.

Inaugural-Dissertation
der
hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Fritz Gotsch
aus Halle a. S.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1900.

Ref. Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meiner Mutter

gewidmet.

Einleitung.

R. Dyckerhoff[1] war es gelungen, ein $\alpha\beta$ Dichlorstyrol[1] herzustellen, indem er auf das Chloracetophenon, $C_6H_5CO CH_2Cl$, Phosphorpentachlorid einwirken liess. Er versuchte nun durch alkoholische Kalilauge aus diesem Dichlorstyrol, $C_6H_5CCl = CHCl$, ein Salzsäuremolekül abzuspalten, um auf diese Weise das Phenyl-Chloracetylen, $C_6H_5C \equiv CCl$, zu erhalten. Das Reaktionsprodukt reinigte er durch Destillation und durch Übertreiben mit Wasserdämpfen. Hierbei musste er jedoch die Erfahrung machen, dass der Siedepunkt der Verbindung sich nicht als konstant erwies, auch ergaben die Analysen keine übereinstimmenden Resultate, sondern der Chlorgehalt war meist zu gering. Zu bemerken ist hierbei, dass eine Destillation im Vakuum zu damaliger Zeit noch nicht so häufig angewendet wurde wie jetzt. Fr. Kunckell hatte nun aus dem Toluol nach der Synthese von Friedel und Crafts durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid bei Gegen-

[1]) Ber. X, 120. Von Dyckerhoff $\alpha\omega$ Dichlorstyrol genannt.

wart von Aluminiumchlorid ein Derivat erhalten, das ein Homologes des Chloracetophenon darstellt und wie jenes ein leicht ersetzbares Chloratom enthält. Er hat dasselbe

Chlormethyl-para-Tolylketon

$CH_3 C_6 H_4 CO CH_2 Cl$

genannt.

Das betreffende Dichlorstyrol erhielt ich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlormethyl-p-Tolylketon ebenfalls leicht, da die teilweise zuerst entstehende Verbindung $CH_3 C_6 H_4 CCl_2 CH_2 Cl$, das Trichloräthyl-Toluol, durch Destillation bei gewöhnlichem Druck vollkommen in Salzsäure und p. Methyl-α-β Dichlorstyrol zerfällt. Etwas schwieriger gestaltete es sich, als ich auf dieses Styrol alkoholische Kalilauge einwirken liess, analog dem oben ausgeführten Prozess von Dyckerhoff. Ich erhielt ebenfalls ein angenehm riechendes Reaktionsprodukt, musste aber bald wahrnehmen, dass es einer längeren Einwirkung und einer Kalilauge von ziemlich starker Konzentration bedurfte, um ein Salzsäuremolekül völlig abzuspalten. Das Produkt siedete unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, und die Analysen zeigten zu geringen Chlorgehalt. Erst nach der Destillation im Vakuum gelangte ich zu dem gewünschten Ziele, dergestalt, dass ich ein p. Tolyl-Chloracetylen von der Zusammensetzung $CH_3 C_6 H_4 C \equiv C Cl$ erhielt. Es bestätigte sich hierbei, dass das in β Stellung befindliche Chloratom von schwach siedender alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen wird. Unter Druck und Erhitzen

mit Kaliumhydroxyd auf 120° C. indes hatte Glaser[1] aus dem vom Bromacetophenon hergeleiteten Styroldibromid das Phenylacetylen dargestellt.

Ebenfalls hatte Radziszewski[2] beim Überleiten von dampfförmigem Styroldibromid über schwach glühenden Kalk das Phenylacetylen in reichlicher Menge erhalten. Ich versuchte nun das Tolylacetylen herzustellen, bediente mich aber nicht der oben erwähnten Methoden, sondern entfernte die beiden Chloratome des Tolyl $\alpha\beta$-Dichloräthylens (p-Methyl $\alpha\beta$ Dichlorstyrol) durch metallisches Natrium in ätherischer Lösung. Ich erhielt auf diese Weise nicht ein gekuppeltes Derivat eines Vierringes, welches ja in zwei verschieden konstituierten Modifikationen hätte auftreten können, sondern das Tolylacetylen in ziemlicher Menge und zwar in Form des Natriumsalzes, welches erst mit Wasser zersetzt werden musste, zu freiem Tolyl-Acetylen:

$$CH_3C_6H_4C \equiv CH.$$

Wäre eine Kuppelung eingetreten, so wären folgende Verbindungen möglich gewesen:

1. $CH_3C_6H_4C = CH$
   $\qquad\qquad\quad | \qquad |$
   $\qquad\qquad CH = C\,C_6H_4CH_3$

2. $CH_3—C_6H_4C = CH$
   $\qquad\qquad\quad | \qquad |$
   $CH_3 \quad C_6H_4C = CH$

Ein Oxazol darzustellen, bot sich mir ebenfalls Gelegenheit. Durch die Untersuchungen von Blümlein[3]

---

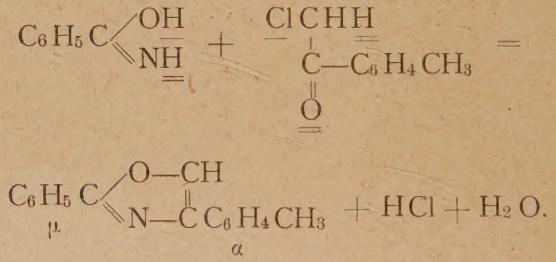
[1]) Zeitschrift f. Chemie, 1869, 97.

[2]) Ber. VI, 493,

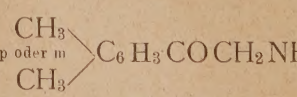
[3]) Ber. XVII. 2578.

ist ja bekannt, dass Bromacetophenon, zusammengeschmolzen mit einem Säureamid, ein Oxazol liefert. Er hatte indes die Constitution dieser Verbindungen nicht aufklären können. Erst Lewy[1] stellte die eigentliche Formel fest.

Um nun zu konstatieren, ob die Oxazolbildung auch bei homologen Halogenketonen leicht eintritt, versuchte ich durch Erhitzen von Chlormethyl-para-Tolylketon mit Benzamid das μ Phenyl α p-Tolyl-Oxazol zu erhalten, was mir auch leicht gelang:



Merkwürdigerweise aber schlugen meine Versuche, durch Schmelzen von Chlormethylxylylketon, und zwar der m- wie p-Verbindung, mit Benzamid ein Oxazol zu erhalten, fehl, und es hinterblieb statt dessen stets die Verhindung



das Dimethylbenzoylmethyl-Benzamid.

Auch ein Erhitzen dieser Substanzen im Einschmelzrohr auf 290 °C. erwies sich als zwecklos, da eine

---

[1]) Ber. XXI, 930.

weitere Einwirkung durch Wasserabspaltung, die zur Ringbildung geführt hätte, nicht stattfand.

Es erübrigen nur noch einige Bemerkungen über zwei Toluyl-Methyläther, die ich herstellte. Durch Einwirkung von einwertigen Phenolen auf das Chlormethyl-para-Tolylketon hatte bereits K. Puls[1] eine Reihe wohlcharakterisierter Verbindungen erhalten. Er liess das Chlorketon stets auf das mittelst Kaliumhydroxyd hergestellte Kaliumsalz des betreffenden Phenols in alkoholischer Lösung einwirken, denn die Versuche von R. Möhlau[2] hatten gezeigt, dass nach dem gewöhnlichen Esterbildungsverfahren durch direkte Einwirkung des Ketons auf Phenol unter Erhitzen nicht die geringste Reaktion eintritt. So stellte er beispielsweise aus Phenolkalium und dem Chlorketon den p-Toluyl-Methyl-Phenyläther,

$$CH_3 C_6 H_4 CO CH_2 OC_6 H_5$$

her.

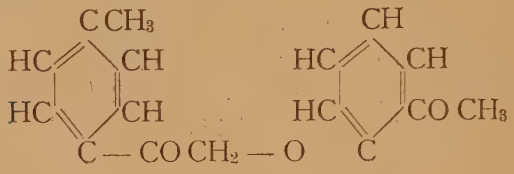
Bei den Kresolen versagte aber auch diese Methode, sodass das Kaliumsalz durch direkte Einwirkung von metallischem Kalium auf das Kresol hergestellt werden musste, während die Einwirkung des Chlorketons hierauf in hochsiedendem Petroläther als Lösungsmittel stattfand. Ich versuchte nun, das Chlormethyl-p.Tolylketon auf zweiwertige Phenole einwirken zu lassen, indem ich mit Kaliumhydroxyd zuerst das Kaliumsalz des Phenols herstellte und dann das Chlorketon in alkoholischer Lösung zugab und erhitzte. Es

---

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1898.

[2]) Ber. 15, 2497.

gelang mir auch, ohne zu dem metallischen Kalium meine Zuflucht zu nehmen, die gewünschten Resultate zu erzielen. So erhielt ich aus Guajakolkalium und dem Chlorketon die Verbindung (p Toluylmethyl-Guajakoläther)



Experimenteller Teil.

Darstellung von p. Methyl α β Dichlorstyrol.

In einem grossen Reagenzglase brachte ich 5 g Chlormethyl-p.-tolylketon mit etwa der doppelten Menge Phosphorpentachlorid unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zusammen. Bald wurde der Inhalt des Glases unter starkem Ausstossen von Salzsäuredämpfen flüssig. Zur Vollendung der Reaktion erhitzte ich noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Aus einem Fraktionskölbchen destillierte ich alsdann das gebildete Phosphoroxychlorid ab und führte nun die Destillation im Vakuum fort, um eine Salzsäureabspaltung aus dem zuerst entstehenden Trichloräthyl-Toluol ($CH_3C_6H_4CClCl-CH_2Cl$) zu verhindern.

Bei 75 mm Druck und 182° ging ein Öl über, das an der Luft Salzsäuredämpfe ausstiess. Die Analyse bewies jedoch, dass sich das Zwischenprodukt nicht ganz unzersetzt erhalten lässt und teilweise eine Salzsäureabspaltung erleidet.

Chlorbestimmung:

0,3230 g Substanz gaben 0,5584 g AgCl = 0,1381 g Cl.

Berechnet für $C_9H_9Cl_3$:	Gefunden:
Cl = 47,82 %	42,7 %

Wäre p Tolyl α β Dichlorstyrol entstanden, so hätte ich der Theorie nach 38,0 % Cl erhalten müssen. Um nun die Verbindung

$$CH_3C_6H_4CCl = CHCl$$

selbst darzustellen, war eine Destillation im Vakuum nicht erforderlich. Nachdem die Verunreinigungen durch Erhitzen bis 150° C. entfernt waren, richtete ich das Ansatzrohr des Fraktionskölbchens ein wenig in die Höhe, so dass eine Art Rückflussrohr vorhanden war. Die Temperatur stieg unter Salzsäureentwicklung rasch auf 230° C. und dann langsamer auf 240° C. Nun wurde der Kolben in seine ursprüngliche Lage gebracht, und bei 245—250° C. ging dann die Hauptmenge des fast klaren Öles über. Nochmals fraktioniert, war das Öl vollkommen klar und wasserhell. Das specifische Gewicht des aromatisch riechenden Produktes, in einem kleinen Pyknometer bestimmt, war 1,2156 bei 20°.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,2515 g angewandte Substanz lieferten 0,3920 g AgCl = 0,0969 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37,99 %	38,5 %

Die Ausbeute ist gut, fast quantitativ, wenn man alle Feuchtigkeit ausschliesst. Aus 20 g des Chlor-

ketons erhielt ich etwa 15 g Styrol. Der Umsetzungsprozess geht folgendermassen vor sich:

a) $$CH_3C_6H_4COCH_2Cl + PCl_5 =$$
$$CH_3C_6H_4\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2Cl + POCl_3.$$

Dieses Zwischenprodukt wird durch Salzsäureabgabe bei der Destillation zersetzt:

b) $$CH_3C_6H_4\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2Cl =$$
$$CH_3C_6H_4C=CHCl$$
$$\qquad\qquad\quad Cl \qquad\qquad + HCl.$$

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte Terephtalsäure.

p.Tolylchloracetylen.

$$CH_3C_6H_4C\equiv CCl$$

Schon Dyckerhoff[1] hatte früher versucht, die Verbindung $C_6H_5C\equiv CCl$, das Phenylchloracetylen, zu erhalten, indem er auf $\alpha\beta$ Dichlorstyrol alkoholische Kalilauge einwirken liess. Dies gelang ihm jedoch nicht; die Analysen zeigten stets zu geringen Chlorgehalt. Er hatte übrigens nicht, wie jetzt die Literatur angiebt, die Chloratome α und β benannt,

$$C_6H_5\overset{\alpha}{C}Cl=\overset{\beta}{C}HCl,$$

[1]) Siehe Einleitung.

sondern in umgekehrter Reihenfolge

$$C_6H_5\overset{\beta}{C}Cl = \overset{\alpha}{C}HCl,$$[1]

eine Bezeichnung, der ich mich nicht angeschlossen habe.

Nun stellte ich mit dem p. Tolyl α β Dichlorstyrol denselben Versuch nochmals an. In ein 3—4 cm weites, grosses Reagenzglas gab ich 8 g des Styrols und hierzu etwa die siebenfache Menge frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge. Ein einfaches Glasrohr wurde als Rückflusskühler auf das Reagenzglas gesetzt und dieses im Wasserbade zu gelindem Sieden erwärmt. Bald schieden sich an dem Rande des Glases Krystalle von Chlorkalium aus; nach etwa 11 Stunden schien die Reaktion vollendet. Das Gemisch wurde mit Wasser versetzt und tüchtig durchgeschüttelt, worauf sich am Boden des Glases ein dunkelbraunes Öl abschied. Dieses hob ich mit Äther ab, verdampfte diesen nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und destillierte das zurückgebliebene Öl. Es zeigte sich jedoch, dass die Verbindung beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck sich zersetzte, so dass ich zur Destillation im Vakuum schreiten musste. Hier ging bei 50—58 mm Druck und 140 bis 150 ° ein wasserhelles Öl von aromatischem Geruch über. Das specifische Gewicht der Verbindung war erheblich niedriger als das des gebrauchten Styrols, nämlich 1,1142 bei 18 °

0,9664 g Substanz und 0,8677 g H_2O fasste das Pyknometer.

Die Ausbeute ist ziemlich gut.

---

[1]) Ber. X, 533.

Ich machte nun den Versuch, durch Titration mit Silber und Rhodanlösung zu erfahren, wieviel Chlor bei diesem Prozess abgespalten wird. Zu diesem Zweck erhitzte ich 2,3918 g Styrol mit der siebenfachen Menge halogenfreier alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade 11 Stunden lang zum gelinden Sieden. Dann versetzte ich, wie schon beschrieben, mit Wasser und nahm das Öl mit Äther auf. Dieser Vorgang wurde mit grösster Sorgfalt ausgeführt, um Verlusten nach Möglichkeit vorzubeugen. Das mit Äther ausgeschüttelte Wasser, in dem das Chlor als Chlorkalium in Lösung war, wurde schliesslich mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz: 2,3918 g.

Gebraucht: 5,1 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO_3$ lösung auf 20 ccm der Chlorkaliumlösung.

Entsprechend auf 500 ccm 0,4526 g Cl.

Berechnet: 0,4540 g Cl oder in Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,98 %	18,92 %

Eine Chlorbestimmung dieses Produktes ergab:

Angewandte Substanz: 0,2555 g

0,2493 g $AgCl$ = 0,05959 g Cl.

Berechnet für C_9H_7Cl:	Gefunden:
Cl = 23,59 %	23,32 %

Die Umsetzungsformel ist folgende:

$$CH_3C_6H_4CCl:CHCl + KOH =$$
$$CH_3C_6H_4CC:Cl + KCl + H_2O.$$

p. Tolylacetylen.

Es hatte sich durch die Bildung des p.-Tolylchloracetylen $CH_3C_6H_4C{\equiv}CCl$ herausgestellt, dass alkoholische Kalilauge nur das in α Stellung befindliche Chloratom des Dichlorstyrols völlig mit einem Wasserstoffatom als Salzsäure entfernt. Um auch das letzte Chloratom zu entfernen, musste zu einem stärkeren Abspaltungsmittel, dem metallischen Natrium, gegriffen werden. Einen mittelgrossen Erlenmeyerkolben füllte ich bis zu einem Viertel seines Volumens mit wasserfreiem Äther und gab hierzu 10 g metallisches Natrium, das in lange, feine Stücke geschnitten war. Das Gefäss war bei diesem Versuche mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In eine der Öffnungen des Stopfens kam ein kleiner Tropftrichter mit 8 g p. Tolyl-α-β-Dichlorstyrol, in die andere ein kleines Steigrohr zum Rückfliessen des Äthers. Bald, nachdem ich einen Teil des Styrols zugesetzt hatte, begann nach öfterem Umschütteln der Äther zu sieden. Das Natrium umgab sich hierbei mit einer Schicht von Chlornatrium und ausgeschiedenem p. Tolylacetylennatrium: $CH_3C_6H_4C{\equiv}CNa$.

Nachdem alles Styrol zugegeben war und der Äther im Sieden nachgelassen hatte, musste das Gefäss vorsichtig in warmes Wasser getaucht werden, um den Äther wieder zum Sieden zu bringen und die Reaktion zu vollenden. Es ist ratsam, dies einige Zeit fortzusetzen. Nach dem Absitzen konnte ich dann den überstehenden Äther leicht abfiltrieren, während bei aufgerührtem Bodensatze

dieser den Äther nicht durchliess. Der Bodensatz wurde jetzt nach Zugabe frischen Äthers gehörig durchgeschüttelt. Die unangegriffenen schweren Natriumteilchen setzten sich hierbei sogleich zu Boden, während der fein verteilte Niederschlag vom Chlornatrium und p-Tolylacetylennatrium im Äther suspendiert blieb. Letzterer wurde nun schnell in ein Becherglas abgegossen und vorsichtig mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich unter Zersetzung der Natriumverbindung bald eine dunkelbraune, ätherische Schicht ab. Diese wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und zu dem zuerst von dem Niederschlage abfiltrierten Äther gegeben. Der dunkelbraune Rückstand, der bei dem Verdampfen des Äthers hinterblieb, wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 35—40 mm Druck und 60—70° ging ein wasserhelles, höchst aromatisch nach Anis und Fenchel riechendes Öl über. Dieses wurde in der Kälte fest und krystallisierte in schönen, grossen Prismen, die den Schmelzpunkt 23° C. zeigten. Das Öl erwies sich auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig, der Siedepunkt war dann 168—170° C. Das spezifische Gewicht der Verbindung war 0,9120 bei 18°. Substanz: 0,7910 g H_2O: 0,8673 g.

Bei genauem Verfolgen dieses Weges erhielt ich eine ziemlich gute Ausbeute. Die Silberverbindung dieses Körpers verpuffte schwach beim Erhitzen im Röhrchen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1062 g angewandte Substanz lieferten 0,3640 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.

II. 0,1796 g angewandte Substanz gaben 0,6116 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 93,1 %	93,47 %	92,87 %
H = 6,89 „	7,02 „	7,30 „

Es hatte sich die Verbindung

$$CH_3C_6H_4C \equiv CH \text{ (p. Tolylacetylen)}$$

gebildet. Möglich wäre es auch, dass durch Kuppelung:

$$\begin{array}{l} CH_3C_6H_4C = CH \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ CH_3C_6H_4C = CH \end{array}$$

oder das Isomere

$$\begin{array}{l} CH_3C_6H_4C = CH \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; HC = CC_6H_4CH_3 \end{array}$$

entstanden war.

Da ich aber Natrium und Silbersalz herstellen konnte, so waren die letzten beiden Formeln ausgeschlossen, denn sie besitzen kein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom.

Das Molekulargewicht der Verbindung, nach der Beckmann'schen Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmt, ergab:

I. 0,1230 g Substanz in 23,826 g Benzol gelöst ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0,24° = 107 Molekulargewicht.

II. 0,2327 g Substanz in 23,2 g Benzol gelöst ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0,41° = 118 Molekulargewicht.

Berechnet für $CH_3C_6H_4C \equiv CH$:	Gefunden: I.	II.
116	107	118

Diesen Resultaten nach kann hier nur das p-Tolylacetylen vorliegen.

Die Umsetzung erfolgte derart:

$$CH_3C_6H_4CCl:CHCl + Na_2 = 2\,NaCl + CH_3C_6H_4C:CH.$$

Chlortolyl α- β-Chloräthylen oder **p. Methyl-m. Chlor-α β-Dichlorstyrol.**

Nicht nur das Chlormethyl-p.-Tolylketon, sondern auch Substitutionsprodukte desselben, z. B. das Chlormethyl-o-Chlortolylketon reagieren leicht mit Phosphorpentachlorid. Zu diesem Zweck wurde das Keton aus o. Chlortoluol und Chloracetylchlorid mittelst der Synthese von Friedel und Crafts dargestellt. Ich erwärmte nun dies Keton mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden lang, wobei unter Ausstossen von Salzsäuredämpfen die Mischung flüssig wurde. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids erhielt ich die Verbindung nach zweimaligem Fraktionieren als farbloses, klares Öl vom Siedepunkt 270—273 °C. Das spezifische Gewicht des Öles ist 1,3808 bei 20°.

0,8680 g H_2O 1,1986 g Substanz.

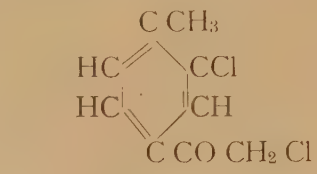
Nach langem Stehen erstarrt die Verbindung krystallinisch.

Chlorbestimmung:

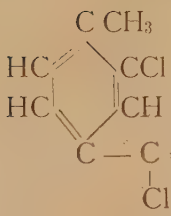
0,2484 g Substanz gaben 0,4855 g AgCl = 0,120106 g Cl.

Berechnet für $C_9H_7Cl_3$	Gefunden:
C = 48,08 %	48,35 %

Die Umsetzung verläuft hier, wie folgende Formeln zeigen:



$$+ P Cl_5 =$$



$$+ PO Cl_3 + HCl$$

Weitere Derivate stellte ich, da mir nur wenig Substanz zur Verfügung stand, nicht her.

Die spezifischen Gewichte der eben angeführten Verbindungen verhalten sich bei abnehmender Anzahl der Chloratome wie folgt:

$CH_3C_6H_3—CCl=CHCl$ = 1,3808 spec. Gew. 3 Cl Atome
|
Cl

$CH_3C_6H_4CCl=CHCl$ = 1,2156 „ „ 2 „ „

$CH_3\ C_6\ H_4\ C \equiv CCl$ = 1,1142 „ „ 1 „ „

$CH_3\ C_6\ H_4\ C \equiv CH$ = 0,9112 „ „ 0 „ „

Es vermindert sich also das specifische Gewicht mit der Abnahme eines Chloratoms ungefähr um 0,15.

1. 3. Dimethyl-α-β Dichlorstyrol.

Phosphorpentachlorid wirkte auf das aus m. Xylol und Chloracetylchlorid gebildete Keton ebenfalls unter Erzeugung eines Styrols ein. Die Reaktion gestaltete sich ähnlich der des Tolyl α β-Dichlorstyrols, nur

ist zu beachten, dass hierbei das Phosphorpentachlorid etwas weniger leicht einwirkt, weshalb es sich empfiehlt, das Erwärmen auf dem Wasserbade bis auf eine Stunde auszudehnen. Das Verfahren ist, hiervon abgesehen, sonst völlig das gleiche. Die Verbindung ging bei der zweiten Fraktion als klares, wasserhelles Öl mit dem Siedepunht 248—249° C über. Die Analyse zeigte, dass das gewünschte Styrol vorlag.

Chlorbestimmung:

0,3615 g Substanz ergaben 0,5202 g Ag Cl = 0,12869 Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{10} Cl_2$	
Cl = 35,32 %	35,59 %.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ m \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C_6 H_3 - CO\,CH_2\,Cl + PCl_5 =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ m \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C_6 H_3 - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}} = CH\,Cl + PO\,Cl_3 + HCl.$$

Das specifische Gewicht der Verbindung ist: 1,1648 bei 19 °.

0,8680 g H_2O 1,0111 g Substanz.

1. 4 Dimethyl-α-β Dichlorstyrol.

Ebenso wie PCl_5 auf Chlormethyl-m-Xylylketon einwirkt, geht auch die Reaktion mit dem p. Xylylketon vor sich. Die Verhältnisse, Temperatur und

Dauer der Reaktion sind durchweg ähnlich. Das Produkt lässt sich ebenso unzersetzt destillieren wie die anderen Styrole und konnte nach zweimaligem Fraktionieren als wasserhelles Öl vom Siedepunkt 247—248° C erhalten werden. Die Ausbeute war noch besser als bei der m.-Verbindung. Das spezifische Gewicht ist 1,1732 bei 18°.

H_2O = 0,8680 g Substanz = 1,0184 g.

Die Analyse ergab:

0,4898 g Substanz lieferten 0,7030 g AgCl = 0,1739 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 35,32 %	35,50 %

Die Umsetzungsgleichung ist der vorhergehenden analog.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 1. 4. Dimethyl-α-β-Dichlorstyrol.

Um aus dem letzterhaltenen Styrol ein Acetylenprodukt zu gewinnen, wurde dasselbe mit der siebenfachen Menge alkoholischer Kalilauge versetzt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt. Diese Temperatur wurde während 11 Stunden innegehalten. Das Ganze wurde nun mit Wasser versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Öl mit Äther abgehoben. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Verdunsten des Äthers wurde der Rück-

stand der Destillation im Vakuum unterworfen. Hier ging bei 27 mm Druck und einer Temperatur von 135—140° eine wasserhelle Flüssigkeit von weinigem Geruch über. Das spezifische Gewicht des p-Xylyl-Chloracetylens war: 1,0743 bei 19°.

0,8680 g H_2O 0,9324 g Substanz.

Chlorbestimmung:

0,3078 g Substanz gaben 0,2628 g Ag Cl = 0,0650 g Cl.

Berechnet für $C_{10} H_9 Cl$:	Gefunden:
Cl = 21,58 %	21,12 %.

Die Umsetzungsgleichung lautet demnach:

$$\begin{matrix} 1.\ CH_3 \\ \\ 4.\ CH_3 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C_6 H_3 CCl : CH Cl + K OH =$$

$$\begin{matrix} 1.\ CH_3 \\ \\ 4.\ CH_3 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C_6 H_3 C : C Cl + K Cl + H_2O.$$

α Chlor β Brom-Styrol.

Auch ein gebromtes Keton zeigte gegen Phosphorpentachlorid ein ähnliches Verhalten. Es stellte sich heraus, dass hierbei das Bromatom nur in verschwindendem Maasse von Chlor ersetzt wird. Es wurde zu 8 g Bromacetophenon die doppelte Menge Phosphorpentachlorid gegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei dann die Reaktion in der angegebenen Weise von statten ging. Nach dem Überdestillieren des Phosphoroxychlorides zeigte es sich

jedoch, dass bei der Zunahme der Temperatur eine geringe Bromabspaltung erfolgte. Namentlich bei dem Siedepunkte, 235° C, war der Fraktionskolben mit Bromdämpfen erfüllt. Auch das Destillat sah demgemäss rot gefärbt aus; nach ganz kurzem Stehen in der Sonne verschwand indes die rote Färbung wieder. Um nun zu erfahren, ob viel Brom abgespalten oder eventuell ein Teil des Broms durch Chlor ersetzt sei, bestimmte ich zunächst den Gesamthalogengehalt der Verbindung.

Halogenbestimung Cl + Br.

0,4155 g Substanz gaben 0,6302 g Ag Cl = Ag Br.

Berechnet auf:	Gefunden:
Cl + Br = 53,1 %	52,82 %

Nach der Verdrängung des Broms aus dem Gemisch des Brom- und Chlorsilbers bestimmte ich aus dem Gewichtsverlust den ursprünglichen Gehalt an Brom.

Gewichtsverlust = 0,0870 g, entsprechend 0,1564 g Br.

Berechnet für $C_8 H_6 Cl Br$:	Gefunden:
Br = 36,86 %	37,64 %.

Dieses und das obige Resultat widerspricht der Annahme, dass ein grösserer Teil des in der Verbindung enthaltenen Broms durch Chlor ersetzt worden sei.

Die Umsetzungsgleichung ergiebt sich demgemäss:

$$C_6 H_5 CO CH_2 Br + P Cl_5 =$$
$$= C_6 H_5 C Cl = CH Br + PO Cl_3 + H Cl.$$

Eine andere Verbindung indes erhielt ich durch eine Abänderung des obigen Verfahrens. Ich erhitzte nämlich 8 g Bromacetophenon mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler einige Minuten zum Sieden. Nach dem Erkalten goss ich die flüssige Masse in kaltes Wasser, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Durch nachherige Destillation des mit Äther abgehobenen und getrockneten Öles im Vakuum erwartete ich, die nämliche Verbindung $C_6 H_5 CCl = CH Br$ zu erhalten. Das bei einem Druck von 14 mm und 127—129° C destillierte wasserhelle Öl wies indessen einen zu grossen Halogengehalt auf. Bei der Vakuumdestillation war die Abspaltung eines Moleküles Salzsäure nicht erfolgt, sondern das zuerst gebildete α Dichlor β-Bromäthylbenzol unverändert geblieben

Halogenbestimmung: Cl + Br.

0,2996 g Substanz gaben 0,5103 g Ag Cl + Ag Br = 0,17779 g Br + Cl.

Berechnet auf $C_8 H_7 Cl_2 Br$:	Gefunden:
Cl + Br = 59,44 %	59,34 %.

Die erste Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf das Bromacetophenon erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CO CH_2 Br + P Cl_5 =$$
$$C_6 H_5 C(Cl) — Cl — CH_2 Br + PO Cl_3 . —$$

α Tolyl-μ-Phenyloxazol.

Wie schon angegeben, ist es durch die Untersuchungen von Blümlein bekannt, dass sich durch Erhitzen von Halogenketonen mit Säureamiden Oxazole bilden. Homologe des Diphenyloxazols sind bisher nicht hergestellt. Ich unternahm die Darstellung des α Tolyl-μ-Phenyloxazols wie folgt:

In einem grossen Reagenzglase mit Steigrohr erhitzte ich 5 g Chlormethyl-p Tolylketon mit 8 g Benzamid im Ölbade auf 140—150° C. Aus der anfangs vollkommen flüssigen Masse schieden sich bald Körnchen von Chlorammonium unter Schwärzung des Gesamtinhalts aus. Nach etwa 3 Stunden konnte die Reaktion als vollendet angesehen werden. Nun kochte ich das Gemisch zur Entfernung von Chlorammonium und des in Wasser löslichen überschüssigen Benzamids zweimal mit Wasser auf. In kaltes Wasser gebracht, erstarrte das Reaktionsprodukt. Nach dem Trocknen löste ich dieses in Benzol und versetzte unter stetem Umrühren mit etwas concentrierter Salzsäure. Es schied sich nun das in Benzol schwer lösliche salzsaure Salz der Base aus, das durch mehrfaches Dekantieren mit Benzol gereinigt wurde. Nach dem Trocknen zersetzte ich es mit kochender Natronlauge nnd krystallisierte die abgeschiedene Base aus Alkohol mehrfach um. Die Base krystallisiert in feinen weissen Nadeln, die bei langsamer Krystallisation sehr gross werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 112° C. Das durch Fällen der Base aus Benzol mittelst Salzsäure erhaltene

salzsaure Salz lässt sich aus Alkohol leicht in weissen Nadeln umkrystallisieren. Beim Bestimmen des Schmelzpunktes zersetzt sich das Salz, indem sein Schmelzpunkt fast genau auf den der freien Base fällt. Nach kurzem Stehen im Exsikkator giebt das Salz seinen gesamten Salzsäuregehalt ab, wobei das Aussehen der Krystalle ziemlich unverändert bleibt, so dass dies die bequemste Methode zur Reindarstellung der Base sein dürfte.

Die Analyse der freien Base ergab:

I. Kohlenwassersfoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1646 g.

Gefunden: 0,4947 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

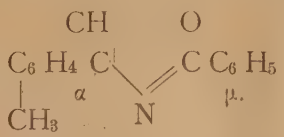
Angewandte Substanz: 0,2711 g, Temperatur: 23°.

Druck: 767 mm.

Volumen: 13,8 ccm N = 0,015 701 g N.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:	Gefunden:
C = 81,7 %	81,87 %
H = 5,5 „	5,45 „
N = 5,9 „	5,79 „

Die Ausbeute ist gut. Die Verbindung besitzt die Formel



Ich versuchte nun, das Sauerstoffatom des Oxazolkernes durch die Imidgruppe (NH) zu ersetzen. Dies war bereits früher Lewy[1] mit einem anderen

[1] Lewy, Ber. XXI, 2195.

Oxazol gelungen, indem er das Methyl-Phenyloxazol auf 240° C mit alkoholischem Ammoniak in Röhren erhitzte. Bei dem Tolyl-Phenyloxazol konnte ein ähnliches Ergebnis jedoch nicht erhalten werden. Ich wandte auf 1 g Substanz etwa 4—5 ccm concentriertes alkoholisches Ammoniak an, das ich durch Einleiten von Ammoniakgas in eisgekühlten absoluten Alkohol gewonnen hatte. Anfangs erhitzte ich auf 240° C; beim Öffnen der Röhren zeigte sich dann ein ausserordentlich hoher Druck. Die Untersuchung des bei dem Verdunsten des alkoholischen Ammoniaks zurückbleibenden, schwach gelblichrotgefärbten Rückstandes ergab jedoch, dass nur die unveränderte Base vorlag. Auch als ich die Temperatur auf 330° C steigerte, konnte ich in den noch unversehrt gebliebenen Röhren Einwirkungen der gewünschten Art nicht bemerken. Bei der Oxydation lieferte die Base die unzersetzt sublimierende Terephtalsäure. Bei Ausführung dieser Oxydation erhitzte ich 0,5 g Substanz in 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade und gab hierzu nach und nach eine Lösung von 1,5 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser. Das Oxydationsprodukt schmolz auch über 300° C nicht; die Analyse ergab Terephtalsäure.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1346 g.

Gefunden: 0,2857 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,73 %	57,88 %
H = 3,61 „	3,89 „.

Phenylhydrazin wirkt nicht auf das Oxazol ein. Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure zersetzte sich das erhaltene Nitroprodukt beim Trocknen auf der Thonplatte.

Einwirkung von Chlormethyl-m-Xylylketon auf Benzamid.

10 g Benzamid erhitzte ich mit 5 g Chlormethyl-xylylketon, hergestellt aus m. Xylol und Chloracetyl-chlorid, trocken im Ölbade auf etwa 160—170° C 4 Stunden lang. Es trat auch hier bald Ausscheidung von Chlorammonium ein. Die flüssige Masse behandelte ich mit heissem Wasser zur Lösung des Chlorammonium und des überschüssigen Benzamids und brachte sie darauf in kaltes Wasser, wobei sie erstarrte. Nach dem Trocknen konnte ich aus der alkoholischen Lösung der Substanz, die Neigung zum Übersättigen zeigte, durch langsames Wachsenlassen sehr grosse, schöne Krystalle des rhombischen Systems gewinnen. Wider Erwarten ergab es sich, dass sich diesmal kein Oxazol gebildet hatte, sondern dass das Benzamid substituiert worden war, es hatte sich das m. Dimethylbenzoylmethyl-Benzamid gebildet. Mit concentrierter Salzsäure fiel aus der Lösung der Verbindung in Benzol kein salzsaures Salz aus, auch war der Schmelzpunkt im Gegensatz zu dem der vorher erhaltenen Verbindung ausserordentlich niedrig, nämlich nur 68—69° C.

Die Analyse ergab:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. Angewandte Substanz: 0,1405 g.
Gefunden: 0,3917 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

II. Angewandte Substanz: 0,1538 g.
Gefunden: 0,4315 g CO_2 und 0,870 g H_2O.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2801 g, Temperatur: 27°.
Druck: 765 mm.
Volumen: 14,0 ccm N = 0,015556 g N.

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 76, 4 %	76, 3 %	76,51 %
H = 6,36 „	6,67 „	6,28 „
N = 5,24 „	5,55 %.	

Die Reaktion vollzieht sich auf folgende Weise:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ m \\ CH_3 \end{matrix} > C_6H_3\,CO\,CH_2\,Cl + NH_2\,CO\,C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} > C_6H_3\,CO\,CH_2\,NH\,CO\,C_6H_5 + H\,Cl.$$

Die frei werdende Salzsäure bildet durch Zersetzung des Benzamid Chlorammonium.

Einwirkung von Chlormethyl-p. Xylylketon auf Benzamid.

Das Chlormethyl-p. Xylylketon wirkt in genau derselben Weise wie sein Isomeres auf Benzamid

ein. Ich nahm auf 10 g Benzamid 5 g Chlormethyl-p. Xylylketon und erhitzte im Ölbade auf 160° C 4 Stunden lang. Auch hier entstand kein Oxazol, sondern eine der vorhin beschriebenen analoge Verbindung: das p. Dimethylbenzoylmethyl-Benzamid

$$(CH_3)_2\,C_6\,H_3\,CO\,.\,CH_2\,.\,NH\,CO\,C_6\,H_5.$$
p

Das im Übrigen dem Isomeren durchaus gleich behandelte Produkt gab in Benzollösung mit concentrierter Salzsäure ebenfalls kein salzsaures Salz. Es krystallisiert aus Alkohol in grossen Blättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 72—73° C.

Die Analyse ergab:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1508 g.

Gefunden: 0,4210 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}\,H_{17}\,NO_2$:	Gefunden:
C = 76, 4 %	76,13 %
H = 6,36 „	6,70 „

Die Umsetzungsgleichung ist der vorhergehenden analog.

Um diese Verbindung in das entsprechende Oxazol überzuführen, wurde sie im Ölbade auf 230° C, und als dies erfolglos blieb, im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C erhitzt. Leider waren diese Versuche ohne Erfolg.

Beim Erhitzen dieses Benzamides mit Ammoniak konnte auch bei erhöhter Temperatur im zugeschmolzenen Rohre eine Einwirkung einheitlicher

Art nicht bemerkt werden, da aus dem schwarzen, nach Ammoniak riechenden Produkte sich keine Verbindung isolieren liess.

Einwirkung von Chlormethyl-para-Tolylketon auf Dioxybenzoläther.

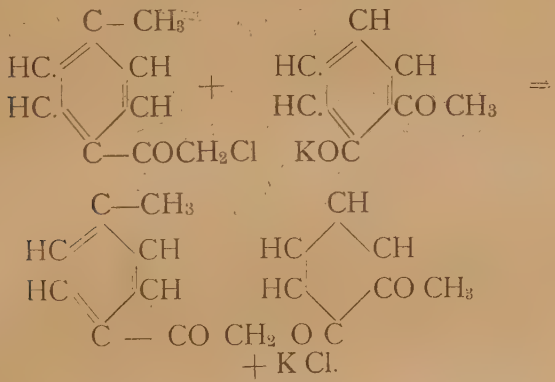
Puls hatte, wie in der Einleitung angegeben, einige Toluylmethylphenyläther hergestellt. Jener hatte aber seine Untersuchungen nicht auf Dioxybenzole (Brenzcatechin, Resorcin) und deren Äther ausgedehnt. Ich untersuchte nun das Verhalten von Chlormethyl-p. Tolylketon auf einige Äther des Brenzcatechins und Resorcins und gelangte zu folgenden Resultaten.

p. Toluyl-Methyl-Guajakoläther.

In 6 g Brenzkatechin-Monomethyläther löste ich 2,8 g Kaliumhydroxyd unter Erwärmen und gab zu diesem so entstandenen Guajakolkalium 8 g Chlormethyl-p. Tolylketon in wenig Alkohol. Nachdem die Mischung 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht hatte, wurde ein Teil des Alkohols verdampft. Es hatte sich bei der Reaktion reichlich Chlorkalium abgeschieden. Diese Masse goss ich unter Umrühren in Wasser, wo sie bald plastisch gestand und zum Trocknen auf Thonplatten gestrichen werden konnte. Das Produkt löste ich in absolutem Alkohol und kochte, zur Entfernung harziger Verunreinigungen,

mit etwas Tierkohle, die zu vormit absolutem Alkohol entwässert war. Nach dem Filtrieren schieden sich aus dieser Lösung bald feine, weisse Nadeln aus, die abgesaugt und auf einem porösen Thonteller getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 93° C.

Die Bildung dieser p. Toluyl-Methyl-Guajakoläther genannten Verbindung vollzieht sich folgendermaassen:



Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,1412 g.

Gefunden: 0,3871 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 75,00 %	74,76 %
H = 6,25 „	6,00 „.

Trinitro-p. Toluyl-Methyl-Guajakoläther.

Zur Nitrierung obigen Äthers gab ich einige Gramm der Verbindung unter Kühlung in die dreifache Menge rauchende Salpetersäure. Beim

Eingiessen in Eiswasser schied sich das Nitroprodukt aus und wurde nach dem Filtrieren getrocknet. Während sich aber die Ausgangsverbindung in fast allen Lösungsmitteln leicht löst, konnte das Nitroprodukt nur durch Umkrystallisieren aus Aceton in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag sehr hoch, nämlich bei 187° C. Dieser hohe Schmelzpunkt liess darauf schliessen, dass die entstandene Nitroverbindung kein Monoprodukt, sondern ein höheres Nitroderivat sein müsse, und die Analyse bestätigt diese Annahme.

Stickstoffbestimmung:

I. Angewandte Substanz: 0,1484 g. Temperatur: 14°.
Druck: 730 mm.
Volumen: 14,0 ccm N = 0,01581 g N.

II. Angewandte Substanz: 0,1465 g. Temperatur: 14°.
Druck: 742 mm.
Volumen: 13,65 ccm N = 0,01567 g N.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15} H_{13} N_3 O_9$:	I.	II.
N = 10,74 %	10,65 %	10,69 %.

Es waren also 3 Nitrogruppen in den Äther eingetreten.

Mononitro-p. Toluyl-Methyl-Guajakoläther.

Da sich beim Eintragen von p. Toluylmethylguajakoläther in rauchende Salpetersäure, wie oben gezeigt, nur ein Trinitroprodukt gebildet hatte, lag es nahe, bei Mässigung der Nitrierung auch ein ein-

faches oder zweifaches Nitroderivat zu erhalten. Als ich den p. Toluylmethylguajakoläther in der dreifachen Menge Eisessig löste und diese Lösung mit concentrierter Salpetersäure in der Kälte versetzte, schieden sich nach längerem Stehen Krystalle ab, die zur Entferung der anhaftenden Salpetersäure und Essigsäure wiederholt mit Wasser geschüttelt wurden, ehe sie filtriert und getrocknet wurden. Dieses Produkt krystallisierte leicht aus Alkohol in schönen gelben Blättchen. Auch war der Schmelzpunkt bedeutend niedriger wie bei dem Trinitroprodukt, nämlich 108—109° C. Die Analyse ergab auch, dass diesmal nur eine Nitro-Gruppe eingetreten war.

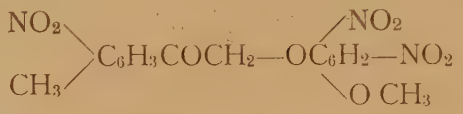
Angewandte Substanz: 0,2395 g, Temperatur 15°
Druck: 763 mm.
Volumen: 10,0 ccm N = 0,01176 g N.

Berechnet für $C_{15} H_{15} NO_5$:	Gefunden:
N = 4,65 %	4,91 %.

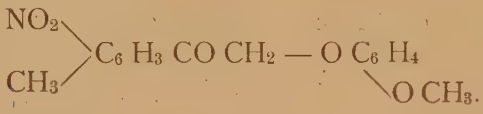
Zur Konstitution der letzterwähnten Nitroverbindungen ist folgendes zu bemerken. Da Guajakol durch Salpetrigesäure verhältnismässig leicht in eine Dinitroverbindung übergeführt wird,[1] anderseits aber in den Tolylrest leicht eine NO_2-Gruppe eintritt, so ist anzunehmen, dass in dem Trinitro p. Toluylmethylguajakoläther 2 Nitrogruppen

[1]) Ber. XVI, 421.

an den Guajakolrest, eine an den Tolylrest gebunden sind.



Indessen scheint bei der einfach nitrierten Verbindung die Nitrogruppe in den Tolylrest getreten zu sein, da derselbe erfahrungsgemäss leicht nitriert wird, während ein Mononitroprodukt des Guajakols noch nicht dargestellt worden ist.



p. Toluylmethyläther des Resorcinmonomethyläthers.

Durch Einwirkung der berechneten Menge von Kaliumhydroxyd auf 6 g Resorcinmonomethyläther stellte ich das Kaliumsalz desselben dar. Zu der alkoholischen Lösung dieses Salzes gab ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade und am Rückflusskühler 8 g des Chlorketons. Die Reaktion verlief innerhalb zweier Stunden glatt, worauf die Masse unter Umrühren in Wasser gegossen wurde. Hierbei stellte es sich als sehr schwierig heraus, das erhaltene Produkt zum Erstarren zu bringen; Eis und Kältemischungen hatten keine Wirkung, und so konnte es endlich nur durch längeres Stehenlassen in der Winterkälte in einigermassen fester Form erhalten werden. Nach langem Trocknen auf Tonplatten

wurde die Verbindung in absolutem Alkohol gelöst und nach Kochen mit etwas entwässerter Tierkohle heiss filtriert. Es krystallisierten glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 68° C lag, langsam aus. Die Analysen differierten im Anfang und zwar wurde etwas zuviel Kohlenstoff gefunden. Es lag dies daran, dass die Verbindung nur schwer völlig rein zu erhalten war.

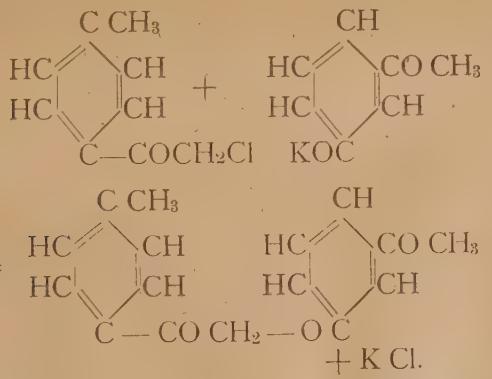
Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1210 g.

Gefunden: 0,3320 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 75,0 %	74,83 %
H = 6,25 „	5,92 „.

Die Verbindung ist der p. Toluyl-Methyl-Resorcin-Monomethyläther.



Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. Fr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie dem Herrn Dr. Fr. Kunckell auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, auszusprechen.